

WPI Acc No: 1982-45694E/ 198222

**Treatment of thermoplastic polymers - using specified disubstd.  
piperidinium salt as antistatic agent**

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 854949	B	19810815				198222 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2711133 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 854949	B		6		

Abstract (Basic): SU 854949 B

Use of piperidinium salt of formula (I) where R1 is naphthenyl or 4-18C alkyl, R2 is hydroxyethyl, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H (where n = 1-30), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>R<sub>3</sub> (where R<sub>3</sub> is 1-18C alkyl or naphthenyl or 1-5C alkyl and A is Cl, Br, I, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub> or acyl-OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>3</sub> (where m is 0-16), as the antistatic material for surface or bulk treatment of the thermoplastic polymers, minimises the accumulation of static charge and reduces costs.

It is applied to the surface in the form of a 0.5-4.0% soln., or added to the bulk in amounts of 0.5-4.0 wt. % to yield materials with specific electric resistance of 3.4 Mohms to 12000 Mohms and 600-42000 Mohms respectively, at 20 +- 3 deg. C. and 65 +- 5% humidity.

The cpd. (I) is superior to the known alkanone-type antistatics.

Polymethyl methacrylate was treated with a 2% soln. of N-octadecyl- N-hydroxyethyl piperidinium acetate to yield a material with specific surface resistance of 7 Mohms. Bul.30/15.8.81.



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 854949

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.01.79 (21) 2711133/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.08.81, Бюллетень № 30

Дата опубликования описания 15.08.81

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08 J 7/06

С 09 K 3/16

С 08 K 5/34

(53) УДК 678.073.  
.04 (088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова, А.Ф.Пожарский,  
А.М.Симонов и О.М.Багрова

(71) Заявитель

THE BRITISH LIBRARY

3 FEB 1982

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

1

Изобретение относится к способу обработки полимеров путем нанесения на них или введения в массу азотсодержащих циклических соединений для улучшения антистатических свойств.

Известен способ диэлектризации термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в их массу азотсодержащих циклических соединений бис-солей бензимидазолия, например дихлорид-1,4-ди (N-2'-ундецил-3'- $\beta$ -оксипропилбензимидазолий)-бутан и др. При введении в массу полимера таких соединений удельное поверхностное электрическое сопротивление ( $R_s$ ) образцов составляет  $2,0 \cdot 10^9 - 1,0 \cdot 10^{11}$  Ом при 20°C и относительной влажности 65%, а при поверхностном нанесении  $R_s - 6,9 \cdot 10^7 - 2,3 \cdot 10^{10}$  Ом соответственно [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является

2

способ согласно которому азотсодержащие циклические соединения, например бис-соли пиперидиния, наносят на поверхность или вводят в массу полимера в качестве антистатика. При введении в массу полимера таких соединений удельное сопротивление ( $R_s$ ) составляет  $4,1 \cdot 10^8 - 1,2 \cdot 10^{10}$  Ом при 20°C и относительной влажности 65% и при поверхностном нанесении  $R_s - 6,0 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^8$  Ом соответственно [2].

Однако по этому способу получают очень дорогую продукцию ввиду того, что процесс получения бис-солей довольно сложен и для их получения требуется дорогостоящее сырье 1,4-дибромбутан.

Цель изобретения - удешевление продукции и понижение электризации термопластичных полимеров.

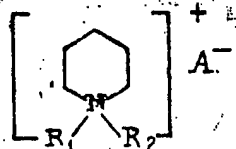
Цель достигается тем, что в способе обработки термопластичных полимеров путем нанесения на поверх-

5

15

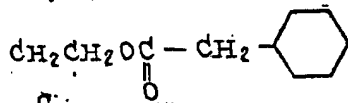
20

ность или введения в массу солей пиперидиния, в качестве последних применяют соединение общей формулы



где  $\text{R}_1$  - нафтил или  $\text{C}_4$  -  $\text{C}_{18}$  - алкил

$\text{R}_2$  - оксиэтил  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$ , где  $n = 1-30$ , группа



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{R}_3$ , где  $\text{R}_3$  -  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_{18}$  - алкил или нафтил или  $\text{C}_4$  -  $\text{C}_5$  - алкил

$\text{A}^-$  -  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  или ацил- $\text{OSO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ , (где  $m = 0-16$ ).

При поверхностном нанесении 0,5-4,0%-ных растворов солей пиперидиния на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление ( $\rho_s$ ) образцов составляет  $3,4 \cdot 10^6$  -  $1,2 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Образцы полиэтилена при внутреннем введении 0,5-4,0 мас.% солей пиперидиния имеют  $\rho_s$   $6,0 \cdot 10^8$  -  $4,2 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ , предел текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ) 105-248 кгс/см<sup>2</sup>, предел прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) 112-139 кгс/см<sup>2</sup> и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) 250-684%.

Полимерные образцы, получаемые по предлагаемому способу, обладают лучшими антистатическими свойствами по сравнению с образцами полимеров, обработанными антистатиками типа алкамонов ( $\rho_s \geq 3,3 \cdot 10^{12}$  Ом при внутреннем введении) [3] и по сравнению с известным ( $\rho_s \geq 60 \cdot 10^7$  Ом) [2].

Антистатики согласно изобретению наносят на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,5-4,0 мас.%. Одновременно могут применяться целевые добавки - красители, стабилизаторы, пластификаторы и др.

Антистатики можно вводить в расплав полимеров обычными способами: на вальцах, в пластосмесителе тяжелого типа или в экструдере.

**Пример 1.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) на 20 с в 4,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-бутилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов с  $1,5 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

**Пример 2.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из ударопрочного полистирола (УП) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-октадецилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов  $3,8 \cdot 10^8$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности 65-5%.

**Пример 3.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $1,4 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

**Пример 4.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полистирола блочного (ПСБ) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов  $4,5 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

**Пример 5.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм полиметилметакрилата (ПММА) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов  $6,2 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

**Пример 6.** Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из сополимера стирола с метилметакрилатом (МС) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-2-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном

ном положении 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов  $8,6 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Примеры 7-25. Соли пиперидиния наносят на поверхность полимеров так, как в примерах 1-6. Результаты приведены в табл. 1.

Пример 26. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксизтилпиперидиния на вальцах при  $135 \pm 5^\circ$  в мин.  $\rho_s$  образцов  $3,2 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и  $\sigma_T$   $119 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\sigma_p$   $121 \text{ кгс/см}^2$  и  $\epsilon$  684%.

Пример 27. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксизтилпиперидиния на вальцах при  $135 \pm 5^\circ$  с 7 мин.  $\rho_s$  образцов  $1,4 \cdot 10^9$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и  $\sigma_T$   $105 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\sigma_p$   $112 \text{ кгс/см}^2$  и  $\epsilon$  422%.

Пример 28. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксизтилпиперидиния на вальцах при  $155 \pm 5^\circ\text{C}$  7 мин.  $\rho_s$  образцов  $1,4 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и  $\sigma_T$   $248 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\sigma_p$   $122 \text{ кгс/см}^2$  и  $\epsilon$  120%.

Примеры 29-34. Соли пиперидиния смешивают с полиэтиленом низкой плотности так, как в примерах 26-27. Свойства полученных образцов приведены в табл. 2.

Примеры 35-38. Соли пиперидиния смешивают с полиэтиленом высокой плотности так, как и в примере 28. Свойства полученных образцов приведены в табл. 2.

Предлагаемое изобретение упрощает и удешевляет способ понижения электризации термопластичных полимеров и может найти применение для уменьшения электризации полиэтилена, полистирола и др. и изделий на их основе в виде листов, деталей измерительных и др. приборов, емкостей, предназначенных для эксплуатации в условиях, когда недопустимо накопление зарядов статического электричества.

Использование предлагаемого способа для указанных целей дает экономический эффект 200 р. в расчете на 1 кг антистатика за счет исключения дорогостоящего сырья 1,4-дибромбутана по сравнению с известным.

Таблица 1

Пример	Полимер	Соли пиперидиния	Концентрация раствора соли пиперидиния, %	$\rho_s$ , Ом
1	2	3	4	5
7	ПЭНП	Бромид N-ундецил-N- $\beta$ -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	0,5	$1,2 \cdot 10^{10}$
8	"	Бромид N-нонил-N- $\beta$ -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	2,0	$5,7 \cdot 10^9$
9	"	Бромид N-пентадецил-N- $\beta$ -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	0,5	$3,5 \cdot 10^{10}$

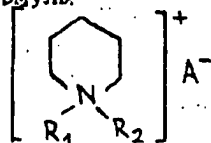
1	2	3	4	5
10	ПММА	Пара-толуолсульфонат- N-метил-N-β-(цикло- гексилацетокси)-этил- пиперидиния	2,0	$1,9 \cdot 10^9$
11	ПЭНП	Бромид N-нонил-N-пи- перидил-этилового эфи- ра нафтенных кислот	2,0	$2,2 \cdot 10^9$
12	"	Хлорид N-нафтенил-N- оксиэтил-(30) пипери- диния	2,0	$3,0 \cdot 10^8$
13	ПСБ	То же	4,0	$7,0 \cdot 10^6$
14	ПММА	Иодид N-нафтенил-N- пиперидилэтилового эфира уксусной кисло- ты	2,0	$8,2 \cdot 10^8$
15	Полипро- пилен III	То же	4,0	$4,6 \cdot 10^7$
16	ПЭНП	Нитрат N-нафтенил-N- пиперидил-этилового эфира стеариновой кислоты	1,0	$9,4 \cdot 10^8$
17	ПСБ	То же	4,0	$8,1 \cdot 10^6$
18	ПММА	Перхлорат N-октадецил- -N-метил-пиперидиния	4,0	$3,4 \cdot 10^6$
19	ПЭНП	Метасульфат N-ундецил- -N-пентил-пиперидиния	2,0	$7,0 \cdot 10^7$
20	ПСБ	Диметафосфат N-нафтенил- -N-оксиэтил (10) пипери- диния	2,0	$4,0 \cdot 10^7$
21	ПЭНП	Бензосульфат N-нонил- -N-оксиэтил (20) пипери- диния	2,0	$2,4 \cdot 10^8$
22	ПСБ	Ацетат N-октадецил-N-окси- этил-пиперидиния	2,0	$9,0 \cdot 10^6$
23	ПММА	То же	2,0	$7,0 \cdot 10^6$
24	III	"	2,0	$1,4 \cdot 10^7$
25	ПЭНП	Стеарат N-октадецил-N-окси- этилпиперидиния	2,0	$8,2 \cdot 10^7$

Т а б л и ц а 2

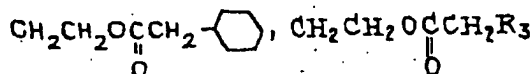
При- мер	Поли- мер	Соли пиперидиния	Коли- чество соли пипе- ридиния, введен- ной в поли- мер, мас. %	$\rho_g$ , Ом	$\sigma_T$ $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	$\sigma_p$ $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	$\epsilon$ , %
29	Полиэтилен низкой плотности	Бромид N-нонил- N-оксиэтилпипери- диния	4,0	$1,7 \cdot 10^{10}$	109	122	520
30	То же	Бромид N-ундецил- -N- $\beta$ - (циклогек- силацетокси)-этил- пиперидиния	4,0	$1,9 \cdot 10^{10}$	103	138	566
31	"	Бромид N-нонил-N- $\beta$ (циклогексилацеток- си)-этилпипериди- ния	1,0	$6,0 \cdot 10^9$	123	139	580
32	"	Бромид N-нонил- -N-пиперидилэтило- вого эфира нафте- новых кислот	0,5	$4,2 \cdot 10^{10}$	144	138	574
33	"	Пара-толуолсульфо- нат-N-метил-N- $\beta$ - (циклогексилацеток- си)-этилпипериди- ния	1,0	$7,6 \cdot 10^9$	109	134	530
34	"	Хлорид N-нафте- нил-N-оксиэтил (30) пипериди- ния	1,0	$9,0 \cdot 10^8$	105	124	503
35	Полиэтилен высокой плотнос- ти	Бромид N-нонил- -N- $\beta$ - (пипериди- лацетокси) этил- пиперидиния	1,0	$2,1 \cdot 10^{10}$	237	120	172
36	То же	Нитрат N-нафтенил- -N-пиперидилэтило- вого эфира стеари- новой кислоты	4,0	$1,0 \cdot 10^9$	238	134	260
37	"	Диметафосфат N-наф- тенил-N-оксиэтил (10) -пиперидиния	4,0	$6,0 \cdot 10^8$	242	131	270
38	"	Стеарат N-октаде- цил-N-оксиэтилпи- перидиния	4,0	$9,6 \cdot 10^8$	235	130	250

## Формула изобретения

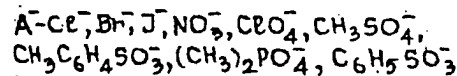
Способ обработки термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу солей пиперидиния, отличающийся тем, что, с целью снижения электризации, и удешевления продукции, в качестве солей пиперидиния применяют соединения общей формулы



где  $\text{R}_1$  - нафенил или  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -алкил,  
 $\text{R}_2$  - оксиэтил  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , где  $n = 1-30$ , группа



где  $\text{R}_3$  -  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -алкил или нафенил или  $\text{C}_4$ - $\text{C}_5$ -алкил;



или ацил- $\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ , где  $m = 0-16$ .

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 410047, кл. С 09к 3/16, 15.11.72.
2. Авторское свидетельство СССР № 427961, кл. С 09к 3/16, 09.06.72 (прототип).

3. Справочник по пластическим массам. М. "Химия", 1969, т.2, с.445.

Составитель А. Кулакова

Редактор М. Недолуженко Техред М. Рейвес Корректор Г. Решетник

Заказ 6826/34

Тираж 530

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4